

Elementi di termodinamica

Introduzione storica

Si può attribuire una datazione precisa alla nascita della termodinamica come scienza autonoma con la scoperta effettuata nel 1662 dal fisico inglese R. Boyle della legge che porta il suo nome e quello dello scienziato francese E. Mariotte. Tale legge stabilisce la proporzionalità inversa tra pressione e volume di un gas in condizioni di equilibrio. Nella sua memoria del 1667 Mariotte precisò il dato importante che tale proporzionalità inversa richiede che il gas sia mantenuto a temperatura costante. Per un tempo piuttosto lungo la termodinamica, rivolta allo studio dei processi termici nella materia nei suoi diversi stati di aggregazione (aeriforme, liquido e solido), fu prevalentemente oggetto di indagine per chimici ed ingegneri, a causa della sue molteplici applicazioni pratiche: basti pensare agli studi sulle reazioni chimiche e alla realizzazione delle prime macchine termiche. A tale proposito occorre sottolineare che gli sviluppi nella progettazione e nell'uso sempre più diffuso di queste ultime contribuirono in modo determinante alla cosiddetta rivoluzione industriale, che ebbe il suo epicentro in Gran Bretagna nella seconda metà del XVIII secolo. Furono in particolare le scuole d'ingegneria pratica sorte in Scozia a formare una nuova generazione di tecnici di notevole valore, come J. Smeaton e J. Watt. Quest'ultimo, in particolare, con l'invenzione del condensatore separato, consentì la realizzazione di macchine a vapore ben più efficienti e sicure di tutti i prototipi precedenti, creando le condizioni per uno sviluppo industriale impetuoso, sia in settori dove l'uso di tali macchine era essenziale (ad esempio nelle imprese minerarie, nelle manifatture tessili e nei trasporti), sia in quello specificamente dedicato alla costruzione delle macchine medesime.

Parallelamente a questi sviluppi tecnologici, per tutto il XVIII secolo un numero crescente di scienziati si dedicò allo studio della termometria, senza la quale non sarebbe stato possibile affrontare lo studio della termodinamica su basi quantitative. Infatti l'interesse pratico per stabilire delle scale termometriche fondate su dati di riferimento riproducibili coinvolgeva diversi ambiti scientifici e tecnologici, che spaziavano dalla fisica alla medicina, dal controllo di molteplici processi tecnologici, come la metallurgia, allo studio dei fenomeni atmosferici e della geotermia. Tra i molti tentativi rivolti a risolvere il problema dell'individuazione di una scala termometrica è opportuno menzionare quelli che ebbero maggior successo. L'inventore

del primo termometro a gas e del primo termometro a mercurio fu il fisico tedesco D.G. Fahrenheit, che trascorse gran parte della propria vita in Olanda. Egli fu il primo ad introdurre, nel primo ventennio del secolo XVIII, una scala termometrica, che aveva come valori di riferimento la temperatura di congelamento dell'acqua e quella della temperatura corporea umana. Nel 1731 il fisico francese R.-A. Reamur propose una nuova scala termometrica, evidentemente più adeguata alla riproducibilità delle misure in ambito scientifico, adottando come valori di riferimento il punto di congelamento dell'acqua e quello di ebollizione della medesima alla pressione sul livello del mare. Infine nel 1742 l'astronomo svedese A. Celsius propose di suddividere i punti di riferimento individuati da Reamur in una scala centigrada, che aveva degli indubbi vantaggi pratici nell'uso della sua espressione numerica. È curioso osservare che Celsius decise di attribuire il valore di 100 gradi alla temperatura del punto di congelamento dell'acqua e di 0 gradi a quelle della sua ebollizione. Solo alcuni anni dopo il suo connazionale C. Linnaeus (il medico e naturalista meglio noto come Linneo) propose di scambiare i due valori, determinando così la scala termometrica centigrada nella forma in cui ancora oggi è in uso. Ai lenti ed incerti sviluppi della termometria fecero seguito, già verso la fine del secolo XVIII, i primi tentativi di effettuare misure calorimetriche. Ad esempio, tra il 1782 e il 1783 gli scienziati francesi A.L. de Lavoisier e P.S. de Laplace avevano ideato un calorimetro a ghiaccio per determinare il contenuto calorico di certe reazioni chimiche. Peraltro gli sviluppi della calorimetria non furono meno incerti di quelli della termometria e si dovette attendere quasi mezzo secolo prima che lo scienziato francese H.V. Regnault progettasse il suo calorimetro della mescolanze. Grazie a questo apparato di misura fu finalmente possibile stabilire una misura affidabile e riproducibile della capacità termica di un corpo o di una sostanza, rapportandola a quella di un ugual volume di acqua.

Facendo un passo indietro nella cronologia è necessario ricordare che nei primi decenni del XIX secolo i maggiori contributi alla termodinamica erano venuti dagli scienziati francesi. Già nel 1802 il chimico-fisico J.-L. Gay-Lussac, grazie ai suoi accurati esperimenti, era riuscito a formulare le leggi che regolano la dipendenza dalla temperatura del volume e della pressione in un gas. Questi risultati suggerirono l'idea dell'esistenza di una scala assoluta della temperatura. Nel 1822, sviluppando idee e ricerche condotte da diversi anni, il matematico J.-B. Fourier, aveva pubblicato un trattato di fondamentale importanza, intitolato "Theorie analytique de la chaleur" in cui, come recita il titolo stesso, propose una teoria matematica del trasporto del calore nella materia, fondata sul meccanismo della diffusione. A tale proposito è importante ricordare che Fourier era stato stimolato nella sue ricerche dall'interesse per il fenomeno della presenza di un gradiente termico nella crosta terrestre. In ogni caso questa motivazione molto concreta non impedì alle sue notevoli qualità di matematico di concepire una teoria formale del calore, che ebbe un'influenza cruciale nei successivi progressi della termodinamica.

Nel 1824 il fisico-ingegnere S. Carnot pubblicò, a sue spese, una fondamentale memoria, dal titolo "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur le machines propres à développer cette puissance", nella quale introdusse il concetto fondamentale di rendimento di una macchina termica, riferendolo al funzionamento di una

macchina ideale, che produce lavoro meccanico in un ciclo reversibile. In pratica si può dire che in questa memoria Carnot pose anche le basi concettuali del secondo principio della termodinamica. In un successivo manoscritto Carnot delineò anche le basi per una formulazione del primo principio della termodinamica, ma la sua prematura scomparsa nel 1832, all'età di 36 anni, non consentì ai suoi fondamentali contributi di diffondersi rapidamente nella comunità scientifica dell'epoca. Gran parte dei contributi alla termodinamica degli scienziati francesi di questo periodo (che storicamente coincide con la restaurazione seguita al periodo napoleonico) si inquadra consistentemente al contesto culturale razionalista e positivista, che si era affermato da alcuni decenni.

I successivi progressi della termodinamica si realizzarono prevalentemente in altri contesti culturali. In Gran Bretagna, dove la comunità scientifica era rimasta legata ad una forte connotazione empirista, personaggi come Lord Rumford, al secolo B. Thomson, avevano contribuito a sollevare rilevanti questioni fondamentali relative all'equivalenza tra calore ed energia meccanica. Negli anni '40 del XIX secolo lo scienziato inglese J.P. Joule fornì, grazie ai suoi studi sperimentali, due risposte fondamentali alle domande sollevate nel dibattito sui fondamenti della termodinamica: con l'esperimento del mulinello mostrò infatti l'equivalenza tra energia meccanica e calore, mentre con quello condotto sull'espansione libera di un gas fece definitivamente giustizia dell'ipotesi del calorico. All'interpretazione dei risultati di Joule contribuì il lavoro del fisico Lord Kelvin, al secolo W. Thomson, che propose una nuova formulazione del secondo principio della termodinamica e nel 1848, riuscì ad individuare una scala di temperatura assoluta (quella che oggi appunto si chiama scala dei gradi Kelvin) ispirata dall'equivalenza tra lavoro meccanico e calore (primo principio della termodinamica). Infatti, la scala di temperatura assoluta di Kelvin è definita come quella in cui la quantità di lavoro meccanico prodotta dal passaggio di un corpo dalla temperatura di T gradi alla temperatura di $(T - 1)$ gradi è indipendente da T .

Più o meno nel medesimo periodo di tempo dei contributi di Joule e Kelvin, ma in un contesto culturale ancora diverso, come quello dei regni di lingua tedesca, fortemente percorsi da correnti idealiste e romantiche, altri importanti scienziati, come H. von Helmholtz e R.J. Mayer, contribuirono a formulare il primo principio della termodinamica, mentre R. Clausius provvide a fornire una chiara formulazione del secondo principio, corredata da una solida base matematica. Fu proprio in questo periodo storico che iniziò un progressivo spostamento del baricentro culturale della scienza europea verso gli stati tedeschi, che, grazie al ruolo guida del regno di Prussia e a misure economiche come lo Zollverein (abbattimento della barriere doganali), iniziarono un percorso di progresso scientifico e tecnologico che culminò nella cosiddetta seconda rivoluzione industriale e con l'unificazione degli stati tedeschi dopo la guerra Franco-Prussiana (1870-71). In questo nuovo contesto storico la scienza tedesca, in tutte le sue articolazioni disciplinari, iniziò a svolgere un ruolo di guida in tutto il continente europeo. Nel caso specifico della termodinamica i suoi sviluppi seguirono percorsi diversi. Uno di questi si indirizzò verso gli aspetti applicativi, in gran parte collegati alla termodinamica dei processi chimici di natura organica e inorganica. Un altro riguardò ricerche di natura fondamentale, in gran

parte indirizzate verso un approccio riduzionista alla termodinamica, fondato sulla teoria cinetica dei gas e, successivamente, sfociato nella meccanica statistica dei processi di equilibrio.

Per completare e concludere questi cenni storici sulla termodinamica non si può fare a meno di ricordare l'importante contributo dato dal fisico olandese J.D. Van der Waals allo studio dei gas reali in un suo fondamentale lavoro del 1873, che riscosse commenti lusinghieri da parte di J.C. Maxwell. In questo contributo egli propose un modello teorico di un gas reale, sotto forma di una sorta di "aggiustamenti" del modello del gas ideale. Nonostante la semplicità degli ingredienti teorici introdotti, il modello di Van der Waals coglie gli aspetti essenziali relativi alle diverse fasi di aggregazione, liquida e aeriforme, di un gas. In pratica, fu il primo tentativo, coronato da successo, di un modello in grado di descrivere un fenomeno critico e, più in generale, le transizioni di fase osservate in molti esperimenti relativi alla liquefazione degli aeriformi in condizioni di bassa temperatura ed alta pressione. Va osservato che il modello di van der Waals richiede di essere corredato della cosiddetta "costruzione di Maxwell" per descrivere correttamente l'andamento di un'isoterma nella regione di coesistenza. Al di là di questo limite, derivante da una teoria analitica, che non è per definizione in grado di poter cogliere le peculiari singolarità inerenti ai meccanismi delle transizioni di fase, il valore concettuale della teoria di Van der Waals è duplice: mette in luce il fatto che per avere una transizione di fase è necessario ammettere l'esistenza di forze d'interazione tra le particelle di natura non puramente collisionale e, soprattutto, l'universalità dei fenomeni di transizione di fase, quando i parametri fisici del fenomeno vengano riscaldati ai valori critici di pressione, volume e temperatura.